

CERTIFICATE OF MAILING BY FIRST CLASS MAIL (37 CFR 1.8)

Applicant(s): Tomoko AOKI et al.

Docket No.

2003JP317

Serial No.

10/565,429

Filing Date

January 28, 2006

Examiner

To Be Assigned

Group Art Unit

To Be Assigned

Invention: COATING COMPOSITION AND LOW DIELECTRIC SILICEOUS MATERIAL PRODUCED
BY USING THE SAME

I hereby certify that this JP 2002-75982 - 10 Pages

(Identify type of correspondence)

is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: The

Commissioner of Patents and Trademarks, Washington, D.C. 20231-0001 on

May 8, 2006

(Date)

MARIA T. SANCHEZ

(Typed or Printed Name of Person Mailing Correspondence)


(Signature of Person Mailing Correspondence)

Note: Each paper must have its own certificate of mailing.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-75982
(P2002-75982A)

(43) 公開日 平成14年3月15日 (2002.3.15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 L 21/316		H 0 1 L 21/316	G 4 J 0 0 2
C 0 8 L 33/06		C 0 8 L 33/06	4 J 0 3 8
	83/16		5 F 0 5 8
C 0 9 D 1/00		C 0 9 D 1/00	
	133/06		

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-259531 (P2000-259531)	(71) 出願人	397040605 クラリアント ジャパン 株式会社 東京都文京区本駒込二丁目28番8号 文京 グリーンコート センターオフィス9階
(22) 出願日	平成12年8月29日 (2000.8.29)	(72) 発明者	青木 倫子 東京都文京区本駒込二丁目28番8号 クラ リアント ジャパン株式会社内
		(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敬 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低誘電率多孔質シリカ質膜、半導体装置およびコーティング組成物

(57) 【要約】

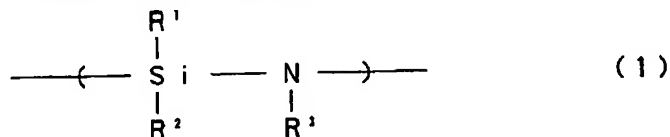
【課題】 低誘電率を安定的に示すと共に、CMP法をはじめとする最新の高集積化プロセスに耐えうる機械的強度と各種の耐薬品性を兼ね備えた層間絶縁膜に適した多孔質シリカ質膜を提供すること。

【解決手段】 ポリアルキルシラザンとポリアクリル酸エステルまたはポリメタクリル酸エステルとを含む組成物の膜を焼成することにより得られる、比誘電率が2.5未満であることを特徴とする多孔質シリカ質膜。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアルキシルシラザンとポリアクリル酸エステルまたはポリメタクリル酸エステルとを含む組成物の膜を焼成することにより得られる、比誘電率が2.5未満であることを特徴とする多孔質シリカ質膜。

【請求項2】 前記ポリアルキシルシラザンが、下記一般



(上式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は各々独立に水素原子又は炭素原子数1～3のアルキル基を表す。ただし、 R^1 と R^2 が共に水素原子である場合を除く。)

$\text{---} (\text{SiR}^4 (\text{NR}^5)_{1.5}) \text{---} \quad (2)$

(上式中、 R^4 及び R^5 は各々独立に水素原子又は炭素原子数1～3のアルキル基を表す。ただし、 R^4 と R^5 が共に水素原子である場合を除く。)

【請求項3】 前記一般式(1)において、 R^1 及び R^2 が水素原子又はメチル基であり且つ R^3 が水素原子であり、さらに前記一般式(2)において、 R^4 がメチル基であり且つ R^5 が水素原子であることを特徴とする請求項2に記載の多孔質シリカ質膜。

【請求項4】 前記ポリアルキシルシラザンが、前記一般式(1)で表される繰返し単位と前記一般式(2)で表される繰返し単位との両方を、前記一般式(2)で表される繰返し単位の数的前記一般式(1)と前記一般式(2)で表される繰返し単位の総数の50%以上を占めるように含む数平均分子量100～50,000のものであることを特徴とする請求項2に記載の多孔質シリカ質膜。

【請求項5】 前記一般式(2)で表される繰返し単位の数的前記一般式(1)と前記一般式(2)で表される繰返し単位の総数の80%以上を占めることを特徴とする請求項4に記載の多孔質シリカ質膜。

【請求項6】 前記ポリアルキシルシラザンがアルミニウム含有ポリアルキシルシラザンであることを特徴とする請求項1に記載の多孔質シリカ質膜。

【請求項7】 前記ポリアクリル酸エステルまたはポリメタクリル酸エステルの数平均分子量が1,000～800,000であることを特徴とする請求項1に記載の多孔質シリカ質膜。

【請求項8】 前記組成物における前記ポリアクリル酸エステルまたはポリメタクリル酸エステルの量が前記ポリアルキシルシラザンに対して5～150重量%であることを特徴とする請求項1に記載の多孔質シリカ質膜。

【請求項9】 前記組成物が、アルミニウム化合物を、当該アルミニウム金属換算量で前記ポリアルキシルシラザンに対して0.001～10重量%の範囲でさらに含有することを特徴とする請求項1に記載の多孔質シリカ質

式(1)及び/又は下記一般式(2)で表される繰返し単位を含む数平均分子量100～50,000のものであることを特徴とする請求項1に記載の多孔質シリカ質膜。

【化1】

膜。

【請求項10】 請求項1～9のいずれか一項に記載の多孔質シリカ質膜を層間絶縁膜として含むことを特徴とする半導体装置。

【請求項11】 有機溶媒中にポリアルキシルシラザンとポリアクリル酸エステルまたはポリメタクリル酸エステルとを含んでなるコーティング組成物。

【請求項12】 有機溶媒中にポリアルキシルシラザンとポリアクリル酸エステルまたはポリメタクリル酸エステルとを含んでなるコーティング組成物を基板上に塗布して得られたポリアルキシルシラザン膜を、温度50～300℃の水蒸気含有雰囲気中で予備焼成し、次いで温度300～500℃の乾燥雰囲気中で焼成することを特徴とする多孔質シリカ質膜の製造方法。

【請求項13】 前記予備焼成後のポリアルキシルシラザン膜を大気雰囲気中に放置してから焼成を行うことを特徴とする請求項12に記載の多孔質シリカ質膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、誘電率の低い多孔質シリカ質膜、当該多孔質シリカ質膜を含む半導体装置および当該多孔質シリカ質膜を与えるコーティング組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリシラザン膜は、これを大気中で焼成するとシリカ質膜に転化される。このシリカ質膜は電気絶縁性に優れ、半導体用層間絶縁膜として用いられている。中でも、完全無機系のシリカ質膜は耐熱性が高く且つノンエッチバックが可能であるため、優れた半導体用層間絶縁膜として既に利用されている。この場合、シリカ質膜の物性は二酸化珪素(SiO_2)のものに近く、その比誘電率は3.0～4.7の範囲にある。

【0003】 半導体用層間絶縁膜のような電子材料は、集積回路の高速化、高集積化に伴い一層の低誘電率化が要請されているが、従来のシリカ質膜では比誘電率が高すぎてかかる要請に応えられない。シリカ質膜の比誘電率を低下させるために膜を多孔質化することは知られているが、シリカ質膜は一般に吸湿性を有し、周囲環境下

では時間と共に比誘電率が上昇してしまう。吸湿による比誘電率の経時上昇を防止するために多孔質膜の表面にトリメチルシリル基などの有機基を付加する撥水処理を施すことが考えられるが、このような撥水処理を別途施すことは、製造コストを増加させるため、望ましくない。

【0004】このような比誘電率の経時上昇を防止する別の方法として、ポリ有機シラザンの焼成により得られる有機シリカ質膜を多孔質化する方法が考えられる。シリカの珪素原子に有機基が直結している構造により、膜自体の撥水性が高くなり、吸湿による比誘電率の経時上昇が抑えられると共に、半導体用層間絶縁膜として要求される耐熱性、耐環境性を具備した多孔質膜が得られる。

【0005】集積回路のさらなる高集積化は、半導体装置における内部配線の微細化及び多層化をより効率的に実現するための溝配線技術の開発をも促している。溝配線技術とは、ダマシン法に代表されるように、層間絶縁膜に所定の溝を予め形成し、スパッタリフロー法またはCVD法により溝内部にAl合金、Cu等の配線材料を埋め込み、さらにCMP (Chemical Mechanical Polish) 法等により溝外に堆積した配線材料を除去することにより溝配線を形成する技術である。このような溝配線技術の進歩により、半導体装置は、内部配線の一層の微細化が可能になると共に、CMP法による表面平坦化によりさらなる多層化が可能になる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】このような集積回路の高集積化は、配線間に存在する層間絶縁膜に対し、一層の低誘電率化に加え、CMP法による配線材料の除去工程に耐えうる機械的強度を要求し、さらにCMP法に用いられる薬剤の他、ウェットストリッピングによるフォトレジスト除去工程においてはその薬剤、アッシングによるフォトレジスト除去においてはアッシング後の残さを除去するための薬剤等、各種薬品に対する耐薬品性をも要求する。しかしながら、従来の多孔質シリカ膜では吸湿による比誘電率の経時上昇の問題のため、また従来の多孔質有機シリカ膜では上記のような機械的強度や耐薬品性が必ずしも十分ではないため、かかる要求のすべ

てを満たすことができない。

【0007】そこで、本発明は、非常に低い比誘電率（特に、2.5未満）を安定的に示すと共に、ダマシン法をはじめとする最新の高集積化プロセスに耐えうる機械的強度と各種耐薬品性を兼ね備えた層間絶縁膜に適した多孔質シリカ質膜を提供することを課題とする。また、本発明は、このような多孔質シリカ質膜を与えるコーティング組成物を提供することも課題とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明によれば、ポリアルキルシラザンとポリアクリル酸エステルまたはポリメタクリル酸エステルとを含む組成物の膜を焼成することにより得られる、比誘電率が2.5未満であることを特徴とする多孔質シリカ質膜が提供される。また、本発明によれば、前記多孔質シリカ質膜を層間絶縁膜として含むことを特徴とする半導体装置が提供される。さらに、本発明によれば、有機溶剤中にポリアルキルシラザンとポリアクリル酸エステルまたはポリメタクリル酸エステルとを含んでなるコーティング組成物が提供される。また、本発明によれば、当該コーティング組成物を基板上に塗布して得られたポリアルキルシラザン膜を、温度50～300℃の水蒸気含有雰囲気中で予備焼成し、次いで温度300～500℃の乾燥雰囲気中で焼成することを特徴とする多孔質シリカ質膜の製造方法が提供される。

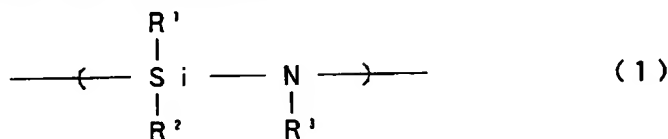
【0009】本発明の好ましい実施態様は以下のとおりである。

〔1〕ポリアルキルシラザンとポリアクリル酸エステルまたはポリメタクリル酸エステルとを含む組成物の膜を焼成することにより得られる、比誘電率が2.5未満であることを特徴とする多孔質シリカ質膜。

〔2〕前記ポリアルキルシラザンが、下記一般式(1)及び/又は下記一般式(2)で表される繰返し単位を含む数平均分子量100～50,000のものであることを特徴とする〔1〕項に記載の多孔質シリカ質膜。

【0010】

〔化2〕



【0011】(上式中、R¹、R²及びR³は各々独立に水素原子又は炭素原子数1～3のアルキル基を表す。ただし、R¹とR²が共に水素原子である場合を除く。)

$\text{---}(\text{SiR}^4(\text{NR}^5))_{1.5}\text{---} \quad (2)$

(上式中、R⁴及びR⁵は各々独立に水素原子又は炭素

原子数1～3のアルキル基を表す。ただし、R⁴とR⁵が共に水素原子である場合を除く。)

〔3〕前記一般式(1)において、R¹及びR²が水素原子又はメチル基であり且つR³が水素原子であり、さらに前記一般式(2)において、R⁴がメチル基であり且つR⁵が水素原子であることを特徴とする〔2〕項に

記載の多孔質シリカ質膜。

〔4〕前記ポリアルキシルシラザンが、前記一般式(1)で表される繰返し単位と前記一般式(2)で表される繰返し単位との両方を、前記一般式(2)で表される繰返し単位の数が前記一般式(1)と前記一般式(2)で表される繰返し単位の総数の50%以上を占めるように含む数平均分子量100～50,000のものであることを特徴とする〔2〕項に記載の多孔質シリカ質膜。

〔5〕前記一般式(2)で表される繰返し単位の数が前記一般式(1)と前記一般式(2)で表される繰返し単位の総数の80%以上を占めることを特徴とする〔4〕項に記載の多孔質シリカ質膜。

〔6〕前記ポリアルキシルシラザンがアルミニウム含有ポリアルキシルシラザンであることを特徴とする〔1〕項に記載の多孔質シリカ質膜。

〔7〕前記ポリアクリル酸エステルまたはポリメタクリル酸エステルの数平均分子量が1,000～800,000であることを特徴とする〔1〕項に記載の多孔質シリカ質膜。

【0012】〔8〕前記組成物における前記ポリアクリル酸エステルまたはポリメタクリル酸エステルの量が前記ポリアルキシルシラザンに対して5～150重量%であることを特徴とする〔1〕項に記載の多孔質シリカ質膜。

〔9〕前記組成物が、アルミニウム化合物を、当該アルミニウム金属換算量で前記ポリアルキシルシラザンに対して0.001～10重量%の範囲でさらに含有すること

を特徴とする〔1〕項に記載の多孔質シリカ質膜。

〔10〕〔1〕～〔9〕のいずれか一項に記載の多孔質シリカ質膜を層間絶縁膜として含むことを特徴とする半導体装置。

〔11〕有機溶媒中にポリアルキシルシラザンとポリアクリル酸エステルまたはポリメタクリル酸エステルとを含んでなるコーティング組成物。

〔12〕有機溶媒中にポリアルキシルシラザンとポリアクリル酸エステルまたはポリメタクリル酸エステルとを含んでなるコーティング組成物を基板上に塗布して得られたポリアルキシルシラザン膜を、温度50～300℃の水蒸気含有雰囲気中で予備焼成し、次いで温度300～500℃の乾燥雰囲気中で焼成することを特徴とする多孔質シリカ質膜の製造方法。

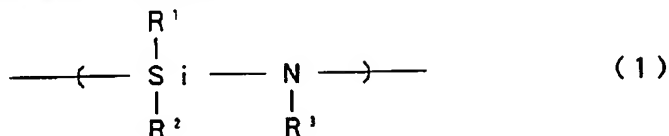
〔13〕前記予備焼成後のポリアルキシルシラザン膜を大気雰囲気中に放置してから焼成を行うことを特徴とする〔12〕項に記載の多孔質シリカ質膜の製造方法。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明による多孔質シリカ質膜は、ポリアルキシルシラザンとポリアクリル酸エステルまたはポリメタクリル酸エステルを含む組成物の膜を焼成することにより得られる。当該ポリアルキシルシラザンは、その分子鎖中に下記一般式(1)で表される繰返し単位を含む数平均分子量100～50,000のものであることが好ましい。

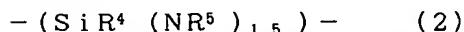
【0014】

【化3】



【0015】上式中、R¹、R²及びR³は各々独立に水素原子又は炭素原子数1～3のアルキル基を表す。ただし、R¹とR²が共に水素原子である場合を除く。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基が挙げられる。特に好適なアルキル基はメチル基である。なお、炭素原子数4以上のアルキル基を有するポリアルキシルシラザンは、得られる多孔質膜が軟らかくなりすぎるため望ましくない。上記一般式(1)により定義されるポリアルキシルシラザンは、R¹及びR²が水素原子又はメチル基であり(ただし、R¹とR²が共に水素原子である場合を除く)且つR³が水素原子であることが特に好適である。

【0016】本発明による特に好適なポリアルキシルシラザンは、その分子鎖中に下記一般式(2)で表される繰返し単位を含む数平均分子量100～50,000のものである。



上式中、R⁴及びR⁵は各々独立に、水素原子又は炭素

原子数1～3のアルキル基を表す。ただし、R⁴とR⁵が共に水素原子である場合を除く。アルキル基の定義については、先に一般式(1)について説明したものと同一である。上記一般式(2)により定義されるポリアルキシルシラザンは、R⁴がメチル基であり、R⁵が水素原子であるものが特に好適である。

【0017】本発明においては、上記一般式(1)及び(2)の両方の繰返し単位を含むポリアルキシルシラザンが、当該組成物の保存時のゲル化を防止することができる点で特に有用である。その場合、一般式(2)で表される繰返し単位の数が一般式(1)と一般式(2)で表される繰返し単位の総数の50%以上、好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上を占めるものであることが好適である。

【0018】これらのポリアルキシルシラザンは、当業者に自明の通常のポリシラザンを合成する際のアンモノリシスにおいて、一般式(1)の繰返し単位を含むポリアルキシルシラザンの場合にはジアルキルジクロロシラン

($R^1 R^2 SiCl_2$) を、一般式(2)の繰返し単位を含むポリアルキルシラザンの場合にはアルキルトリクロシラン($R^4 SiCl_3$) を、そしてこれら両方の繰返し単位を含むポリアルキルシラザンの場合にはジアルキルジクロシランとアルキルトリクロシランの混合物を出発原料とすることにより得られる。一般式

(1) 及び(2)の両方の繰返し単位を含むポリアルキルシラザンの場合、ジアルキルジクロシランとアルキルトリクロシランの混合比が両単位の存在比を決める。

【0019】上述のポリアルキルシラザンに、有機溶媒に溶解し得る形態のアルミニウム化合物を添加すると、アルミニウムと珪素とが強固に結合したアルミノポリアルキルシラザンの構造にまでは至っていないアルミニウム含有ポリアルキルシラザンが得られる。有機溶媒に溶解し得る形態のアルミニウム化合物には、アルコキシド、キレート化物、有機アルミニウム、ハロゲン化物等が包含される。アルミニウム化合物の添加量は、その種類にもよるが、アルミニウム金属換算量で、ポリシラザンに対して、0.001~10重量%、好ましくは0.01~10重量%である。アルミニウム含有ポリアルキルシラザンについての詳細は、特開平11-105185号公報を参照されたい。

【0020】本発明によるポリアルキルシラザンは、好ましくは活性水素を有しない不活性有機溶媒に溶かして用いられる。このような有機溶媒として、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、トリメチルベンゼン、トリエチルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒；シクロヘキサン、シクロヘキセン、デカヒドロナフタレン、エチルシクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、p-メンチン、ジベンテン(リモネン)等の脂環族炭化水素系溶媒；ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル等のエーテル系溶媒；メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒等が挙げられる。

【0021】上述したポリアルキルシラザンを含む有機溶媒溶液に、ポリアクリル酸エステルまたはポリメタクリル酸エステルを添加することにより本発明によるコーティング組成物が得られる。本発明において有用なポリアクリル酸エステルまたはポリメタクリル酸エステルは、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルのホモポリマーまたはコポリマーであり、具体的には、ポリメチルアクリレート、ポリエチルアクリレート、ポリブチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリイソブチルメタクリレート、およびこれらのブロックコポリマーその他のコポリマーが挙げられる。

【0022】本発明によるポリアクリル酸エステルまたはポリメタクリル酸エステルは、数平均分子量が1,000~800,000であるものを使用する。当該分子量が1,000未満であると低温でポリアクリル酸エス

テルまたはポリメタクリル酸エステルが昇華するため、多孔質膜を形成しない。また800,000を超えると孔径が増大し、ボイドの原因となり、膜強度の低下を招き、いずれも望ましくない。本発明によるポリアクリル酸エステルまたはポリメタクリル酸エステルの好適な分子量の範囲は10,000~600,000であり、特に50,000~300,000である場合に最適な結果が得られる。

【0023】本発明によるポリアクリル酸エステルまたはポリメタクリル酸エステルの添加量は、使用するポリアルキルシラザンに対し5~150重量%とする。ポリアクリル酸エステルまたはポリメタクリル酸エステルの添加量が5重量%よりも少ないと、膜の多孔質化が不十分となり、反対に150重量%よりも多いと膜にボイドやクラック等の欠陥が発生して膜強度が低下し、いずれも望ましくない。本発明によるポリアクリル酸エステルまたはポリメタクリル酸エステルの好適な添加量の範囲は10~120重量%であり、特に20~100重量%である場合に最適な結果が得られる。

【0024】ポリアクリル酸エステルまたはポリメタクリル酸エステルを添加する際には、一般に当該ポリエステルを有機溶媒に溶かした溶液の形態でポリアルキルシラザン溶液へ添加する。この場合、有機溶媒としてはポリアルキルシラザン溶液の調製に用いたものと共通の有機溶媒を使用すればよい。すなわち、ポリアクリル酸エステルまたはポリメタクリル酸エステルを溶解するための有機溶媒としては前述の活性水素を有しない不活性有機溶媒が使用される。ポリアクリル酸エステルまたはポリメタクリル酸エステルを有機溶媒に溶かして使用する場合には、ポリアクリル酸エステルまたはポリメタクリル酸エステルの濃度を5~80重量%、好ましくは10~40重量%の範囲とすることができる。ポリアクリル酸エステルまたはポリメタクリル酸エステルの添加後、物理的に攪拌することにより均質溶液を得ることができる。なお、ポリアクリル酸エステルまたはポリメタクリル酸エステルをそのままポリアルキルシラザン溶液へ添加し、溶解させることも可能である。

【0025】上述のようにして得られたポリアルキルシラザンとポリアクリル酸エステルまたはポリメタクリル酸エステルとを含む有機溶媒溶液は、そのまま又はポリアルキルシラザンの濃度調節を行った後、コーティング組成物として使用し、基体表面に塗布することができる。基体表面に対するポリアルキルシラザンとポリアクリル酸エステルまたはポリメタクリル酸エステルとを含むコーティング組成物の塗布方法としては、従来公知の方法、例えば、スピンコート法、ディップ法、スプレー法、転写法等が挙げられる。

【0026】基体表面に形成されたポリアルキルシラザン膜の焼成は、各種の雰囲気中で実施される。この場合の雰囲気には、乾燥空気、乾燥窒素、乾燥ヘリウム等の

水蒸気を殆ど含まない雰囲気や、大気、加湿大気、加湿窒素等の水蒸気を含む雰囲気が包含される。焼成温度は50～600℃、好ましくは300～500℃であり、焼成時間は1分～1時間である。

【0027】本発明により誘電率が低く、膜質の良好なシリカ質膜を有利に製造するには、ポリアルキルシラザン膜を基体表面に形成した後、この膜を水蒸気含有雰囲気中で予備加熱し、次いで大気雰囲気中で長時間（例えば、24時間）放置し、その後乾燥雰囲気中で加熱焼成することが好ましい。この場合、水蒸気含有雰囲気における水蒸気含有量は、0.1 vol %以上、好ましくは1 vol %以上である。このような雰囲気には、大気や、加湿大気、加湿窒素ガス等が挙げられる。一方、乾燥雰囲気における水蒸気含有量は、0.5 vol %以下、好ましくは0.05 vol %以下である。乾燥雰囲気としては、乾燥した空気、窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス等が挙げられる。予備加熱温度は50～300℃である。一方、焼成温度は100～500℃、好ましくは300～500℃である。

【0028】上記焼成工程により、ポリアルキルシラザン中のSiH、SiR（R：炭化水素基）及びSiNの各結合のうちSiN結合のみが酸化されてSiO結合に転換され、未酸化のSiH及びSiR結合を有するシリカ質膜が形成される。特に、アルミニウム含有ポリアルキルシラザン膜の加熱焼成の場合には、大気雰囲気中で長時間放置を行わなくても、アルミニウムの触媒作用によりSiN結合の優先的酸化反応が進行する。このように、形成されるシリカ質膜中には、SiN結合が選択的に酸化されてできたSiO結合と、未酸化のSiH及びSiR結合を存在させることができ、これにより、低密度のシリカ質膜を得ることができる。一般的に、シリカ質膜の誘電率は、その膜密度の低下に応じて低下するが、一方、膜密度が低下すると、高誘電質物質である水の吸着が起るため、シリカ質膜を大気中に放置すると膜の誘電率が上昇するという問題を生じる。一方、SiHやSiR結合を含む本発明のシリカ質膜の場合には、それらの結合が親水性を有することから、低密度でありながら水の吸着を防止することができる。従って、本発明によるシリカ質膜は水蒸気を含む大気中に放置しても、その膜の誘電率は殆んど上昇しないという大きな利点を有する。さらに、本発明のシリカ質膜は、低密度であることから、膜の内部応力が小さく、クラックを生じにくいという利点もある。

【0029】前記コーティングの焼成においては、コーティング中のポリアクリル酸エステルまたはポリメタクリル酸エステルが昇華することによりシリカ質膜の内部に直径5～30nmの微細な細孔が形成される。この細孔の存在によりシリカ質膜の密度が一段と低下し、その結果シリカ質膜の比誘電率がさらに低下することとなる。これは、ポリアルキルシラザンとポリアクリル酸エス

ルまたはポリメタクリル酸エステルとの相溶性が非常によいためである。さらにポリアクリル酸エステルまたはポリメタクリル酸エステルを使用することにより、当該コーティングの焼成に際してポリアルキルシラザンにおいてSi-OH結合が生成することが防止される。したがって、本発明によるシリカ質膜は上述の親水性を保持し、水蒸気を含む大気中に放置しても、細孔により低下した比誘電率は殆ど上昇しない。このように、本発明によると、シリカ質膜の結合成分（SiH、SiR）による低密度化・親水性化と、細孔による膜全体の低密度化とが相まって2.5未満、好ましくは2.0以下、場合によっては1.6程度という極めて低い比誘電率を安定的に保持できる多孔質シリカ質膜が得られる。したがって、従来の多孔質シリカ質膜の場合には一般に吸湿防止のために必要となる親水処理が不要となり、製造コストの面で有利となる他、有機基の導入により無機材料としての利点が損われることもない。

【0030】本発明による多孔質シリカ質膜は、CMP法による配線材料の除去工程に耐える機械的強度と各種耐薬品性を兼ね備えるため、ダマシン法をはじめとする最新の高集積化プロセスに適合する層間絶縁膜として使用することが可能である。具体的には、本発明による多孔質シリカ質膜は、後述するナノインデンテーション法による弾性率として2.5 GPa以上という多孔質材料としては顕著に高い機械的強度を示すと共に、後述するエッチング残さ剥離液等によるエッチングレートとして1.0 Å/分以下、好ましくは0.8 Å/分以下という高い各種耐薬品性を示す。

【0031】本発明による多孔質シリカ質膜の他の性状を示すと、その密度は0.5～1.4 g/cm³、好ましくは0.7～1.1 g/cm³、そのクラック限界膜厚は1.0 μm以上、好ましくは10 μm以上、及びその内部応力は2.0×10⁴ N/cm²以下、好ましくは1.0×10⁴ N/cm²以下である。また、このシリカ質膜に含まれるSiH又はSiR（R：炭化水素基）結合として存在するSi含有量は、膜に含まれるSi原子数に対して10～100原子%、好ましくは25～75原子%である。また、SiN結合として存在するSi含有量は5原子%以下である。焼成後得られる多孔質シリカ質膜の厚さは、その基体表面の用途によっても異なるが、通常、0.01～5 μm、好ましくは0.1～2 μmである。特に、半導体の層間絶縁膜として用いる場合には0.1～2 μmである。

【0032】本発明による多孔質シリカ質膜は、前記したように低密度のものであり、そのクラック限界膜厚、即ち、膜割れを起さないで製膜可能な最大膜厚が5 μm以上と高いという利点をも有する。従来のシリカ質膜の場合、そのクラック限界膜厚は0.5～1.5 μm程度である。従って、本発明のシリカ質膜は従来のシリカ質膜に比べて大きな技術的効果を示すものである。

【0033】本発明は、安定した低誘電率と、最新の微細配線プロセスに耐えうる機械的強度及び各種の耐薬品性とをバランスよく兼ね備えた多孔質シリカ質膜をはじめ提供するものである。本発明による多孔質シリカ質膜を半導体装置の層間絶縁膜として使用することにより、集積回路のさらなる高集積化、多層化が可能となる。もちろん、層間絶縁膜の他、本発明のコーティング組成物を用いることにより、金属やセラミックス、木材等の各種の材料の固体表面に対してシリカ質膜を形成することもできる。本発明によれば、シリカ質膜を表面に形成した金属基板（シリコン、SUS、タングステン、鉄、銅、亜鉛、真ちゅう、アルミニウム等）や、シリカ質膜を表面に形成したセラミックス基板（シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化タンタル等の金属酸化物の他、窒化珪素、窒化ホウ素、窒化チタン等の金属窒化物、炭化珪素等）が提供される。

【0034】

【実施例】次に本発明を実施例によってさらに詳述する。なお、以下においてシリカ質膜に関して示した物性の評価方法は次の通りである。

【0035】（比誘電率）ダウ・コーニング社製パイレックスガラス板（厚さ1mm、大きさ50mm×50mm）を中性洗剤、希NaOH水溶液、希H₂SO₄水溶液の順番でよく洗浄し、乾燥させた。このガラス板の全面に真空蒸着法でA1膜を形成した（0.2μ）。このガラス板にポリアルキルシラザン溶液をスピンコート法で製膜した後、電極信号取り出し用にガラス板の四隅を綿棒でこすりポリアルキルシラザン膜を除去した。（約3mm×3mm）。つづいて、これを実施例又は比較例の方法に従ってシリカ質膜に転化した。得られたシリカ質膜にSUS製のマスクを被せて真空蒸着法でA1膜を形成した（2mm×2mmの正方形、厚さ2μのパターンを18個）。キャパシタンス測定はYHP社製4192ALFインピーダンスアナライザーを用いて測定した（100kHz）。また、膜厚は分光エリプソメータ（J.A.Woollam社製、M-44）を用いた。比誘電率は下式により計算した。

$$\text{比誘電率} = (\text{キャパシタンス} [\text{pF}]) \times (\text{膜厚} [\mu\text{m}]) / 35.4$$

なお、比誘電率の値は18点の平均値とした。

【0036】（膜密度）直径4インチ、厚さ0.5mmのシリコンウェハの重量を電子天秤で測定した。これにポリアルキルシラザン溶液をスピンコート法で製膜した後、実施例及び比較例の方法に従ってシリカ質膜に転化し、再び膜付きのシリコンウェハの重量を電子天秤で測定した。膜重量はこれらの差とした。膜厚は比誘電率評価と同様に分光エリプソメータ（J.A.Woollam社製、M-44）を用いて測定した。膜密度は下式により計算した。

$$\text{膜密度} [\text{g}/\text{cm}^3] = (\text{膜重量} [\text{g}]) / (\text{膜厚} [\mu\text{m}]) / 0.008$$

【0037】（内部応力）直径4インチ、厚さ0.5mmのシリコンウェハのそりをTencor社製レーザー内部応力測定器FLX-2320に入力した。このシリコンウェハにポリアルキルシラザン溶液をスピンコート法で製膜した後、実施例及び比較例の方法に従ってシリカ質膜に転化し、室温（23℃）に戻した後、Tencor社製レーザー内部応力測定器FLX-2320で内部応力を測定した。なお、膜厚は比誘電率評価と同様に分光エリプソメータ（J.A.Woollam社製、M-44）を用いて測定した。

【0038】（クラック限界膜厚）直径4インチ、厚さ0.5mmのシリコンウェハにポリアルキルシラザン溶液をスピンコート法で製膜した後、実施例及び比較例の方法に従ってシリカ質膜に転化した。ポリアルキルシラザン溶液のポリシラザン濃度又はスピンコーターの回転数を調節することによって、膜厚を約0.5μから約3μの範囲で変化させたサンプルを作製した。焼成後の薄膜を顕微鏡観察（×120）し、クラックの有無を調べた。クラック発生の無い最大膜厚をクラック限界膜厚とした。

【0039】（弾性率／ナノインデンテーション法）直径4インチ、厚さ0.5mmのシリコンウェハにポリアルキルシラザン溶液をスピンコート法で製膜した後、実施例及び比較例の方法に従ってシリカ質膜に転化した。得られたシリカ質膜について、薄膜用機械的特性評価システム（NanoInstruments社製、Nano Indenter）による弾性率を測定した。

【0040】（エッチングレート）エッチングレートは、膜厚をJ.A.Woollam社製の分光エリプソメータ（M-44）で測定し、薬剤処理時間（分）で除して計算した。エッチングレート測定に用いた薬剤は、後述の各実施例において示す。

【0041】

参考例1〔ポリメチルシラザンの合成（1）〕

内容積5Lのステンレス製タンク反応器に原料供給用のステンレスタンクを装着した。反応器内部を乾燥窒素で置換した後、原料供給用ステンレスタンクにメチルトリクロロシラン780gを入れ、これを窒素によって反応タンクに圧送し導入した。次にピリジン入りの原料供給タンクを反応器に接続し、ピリジン4kgを窒素で同様に圧送した。反応器の圧力を1.0kg/cm²に調整し、反応器内の混合液温が-4℃になるように温度調節を行った。そこに、攪拌しながらアンモニアを吹き込み、反応器の圧力が2.0kg/cm²になった時点でアンモニア供給を停止した。排気ラインを開けて反応器圧力を下げ、引き続き乾燥窒素を液層に1時間吹き込み、余剰のアンモニアを除去した。得られた生成物を加圧濾過器を用いて乾燥窒素雰囲気下で加圧濾過し、濾液

3200 mLを得た。エバポレーターを用いてピリジンを留去したところ、約340 gのポリメチルシラザンを得た。得られたポリメチルシラザンの数平均分子量をGPC (展開液: CHCl_3) により測定したところ、ポリスチレン換算で1800であった。IR (赤外吸収) スペクトルは、波数 (cm^{-1}) 3350、および1200付近のN-Hに基づく吸収; 2900および1250のSi-Cに基づく吸収; 1020~820のSi-N-Siに基づく吸収を示した。

【0042】

参考例2 [ポリメチルシラザンの合成 (2)]

原料としてメチルトリクロロシラン780 gの代わりに、メチルトリクロロシラン720 gとジメチルジクロロシラン65 gの混合物を用いたことを除き、参考例1と同様に合成を行い、約370 gのポリメチルシラザンを得た。得られたポリメチルシラザンの数平均分子量をGPC (展開液: CHCl_3) により測定したところ、ポリスチレン換算で1400であった。IR (赤外吸収) スペクトルは、波数 (cm^{-1}) 3350、および1200付近のN-Hに基づく吸収; 2900および1250のSi-Cに基づく吸収; 1020~820のSi-N-Siに基づく吸収を示した。

【0043】

参考例3 [ペルヒドロポリシラザンの合成]

内容積2 Lの四つ口フラスコにガス吹き込み管、メカニカルスターラー、ジュワーコンデンサーを装着した。反応器内部を乾燥窒素で置換した後、四つ口フラスコ乾燥ピリジンを1500 mL入れ、これを氷冷した。次にジクロロシラン100 gを加えると白色固体状のアダクト ($\text{SiH}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) が生成した。反応混合物を氷冷し、攪拌しながらアンモニア70 gを吹き込んだ。引き続き乾燥窒素を液層に30分間吹き込み、余剰のアンモニアを除去した。得られた生成物をブッフナーロートを用いて乾燥窒素雰囲気下で減圧留過し、母液1200 mLを得た。エバポレーターを用いてピリジンを留去したところ、40 gのペルヒドロポリシラザンを得た。得られたペルヒドロポリシラザンの数平均分子量をGPC (展開液: CDCl_3) により測定したところ、ポリスチレン換算で800であった。IR (赤外吸収) スペクトルは、波数 (cm^{-1}) 3350、および1200付近のN-Hに基づく吸収; 2170のSi-Hに基づく吸収; 1020~820のSi-N-Siに基づく吸収を示した。

【0044】実施例1 (参考例1/ポリイソブチルメタクリレート=4:1)

参考例1で合成したポリメチルシラザンの15%ジブチルエーテル溶液80 gに、分子量約160,000のポリイソブチルメタクリレート3 gをジブチルエーテル17 gによく溶解させたものを、上記ポリメチルシラザン溶液に混合させ十分攪拌した。続いてその溶液を留過精

度0.2 μm のアドバンテック社製PTFEシリンジフィルターで留過した。その母液を直径10.2 cm (4インチ)、厚さ0.5 mmのシリコンウェハー上にスピナーを用いて塗布し (2000 rpm、20秒)、室温で乾燥させた (5分)。次いで、そのシリコンウェハーを大気雰囲気中 (25℃、相対湿度40%) で150℃、次に280℃のホットプレート上でそれぞれ3分間加熱した。この膜を大気雰囲気中 (25℃、相対湿度40%) で24時間放置した後、続いて乾燥窒素雰囲気中400℃で30分間焼成した。IR (赤外吸収) スペクトルは、波数 (cm^{-1}) 1020及び450のSi-Oに基づく吸収、波数 (cm^{-1}) 1270及び780のSi-Cに基づく吸収、波数 (cm^{-1}) 2970のC-Hに基づく吸収が主に見られ、波数 (cm^{-1}) 3350、及び1200のN-Hに基づく吸収、及びポリイソブチルメタクリレートに基づく吸収は消失した。得られた膜の評価を行ったところ、比誘電率は2.2、密度は1.0 g/cm^3 、内部応力は $3.0 \times 10^8 \text{ dyne}/\text{cm}^2$ 、クラック限界膜厚は5 μm 以上であった。また、得られた膜を温度23℃、相対湿度50%の大気中に一週間放置した後、再度比誘電率を測定したところ全く変化がなかった。この膜のナノインデンテーション法による弾性率は2.6 GPaであった。さらに、エッチング残基剥離液として広く用いられているACT-970 (Ashland Chemical社製)、ST-210、ST-250 (ATMI社製)、EKC265、EKC640 (EKC社製) を用いてシリカ質膜の耐性 (コンパティビリティ) 試験を行ったところ、エッチングレートはそれぞれ0.7 Å/分以下であり、当該試験による誘電率の上昇も1.3%以内であった。

【0045】実施例2 (参考例2/BR1122=2:1、アルミニウムトリシ (エチルアセトアセテート))

参考例2で合成したポリメチルシラザンの20%ジブチルエーテル溶液160 gに、メタクリレート (三菱レイヨン製BR1122) 8 gをジブチルエーテル32 gによく溶解させたものを、上記ポリメチルシラザン溶液に混合させ十分攪拌した。次いで、アルミニウムトリシ (エチルアセトアセテート) 5 gをジブチルエーテル95 gに混合してよく溶解させ、その中から24 gを取り出して、ポリメチルシラザン溶液に混合させ十分攪拌した。続いてその溶液を留過精度0.2 μm のアドバンテック社製PTFEシリンジフィルターで留過した。その母液を直径20.3 cm (8インチ)、厚さ1 mmのシリコンウェハー上にスピナーを用いて塗布し (2000 rpm、20秒)、室温で乾燥させた (5分)。次いで、そのシリコンウェハーを大気雰囲気中 (25℃、相対湿度40%) で150℃、次に220℃、さらに280℃のホットプレート上でそれぞれ3分間加熱した。この膜を乾燥窒素雰囲気中400℃で10分間焼成した。IR (赤外吸収) スペクトルは、波数 (cm^{-1}) 1

020及び450のSi-Oに基づく吸収、波数(cm^{-1})1280及び780のSi-Cに基づく吸収、波数(cm^{-1})2980のC-Hに基づく吸収が主に見られ、波数(cm^{-1})3350、及び1200のN-Hに基づく吸収、及びBR1122に基づく吸収は消失した。得られた膜の評価を行ったところ、比誘電率は2.1、密度は0.9 g/cm³、内部応力は 2.8×10^8 dyne/cm²、クラック限界膜厚は5 μm 以上であった。また、得られた膜を温度23℃、相対湿度50%の大気中に一週間放置した後、再度比誘電率を測定したところ全く変化がなかった。この膜のナノインデンテーション法による弾性率は2.5 GPaであった。さらに、エッチング残さ剥離液として広く用いられているACT-970 (Ashland Chemical社製)、ST-210、ST-250 (ATMI社製)を用いてシリカ質膜のコンパティビリティ試験を行ったところ、エッチングレートはそれぞれ0.8 Å/分以下であり、当該試験による誘電率の上昇も1.6%以内であった。

【0046】

実施例3 (参考例1/PnBMA=3:1)

参考例1で合成したポリメチルシラザンの16%ジブチルエーテル溶液90 gに、分子量約140,000のポリn-ブチルメタクリレートの16%ジブチルエーテル溶液30 gを、上記ポリメチルシラザン溶液に混合させ十分攪拌した。続いてその溶液を濾過精度0.2 μm のアドバンテック社製PTFEシリンジフィルターで濾過した。その濾液を直径20.3 cm (8インチ)、厚さ1 mmのシリコンウェハ上にスピンコーターを用いて塗布し(2200 rpm、20秒)、室温で乾燥させた(5分)。次いで、そのシリコンウェハを大気雰囲気中(25℃、相対湿度40%)で150℃、次に280℃のホットプレート上でそれぞれ3分間加熱した。この膜を大気雰囲気中(22.5℃、相対湿度54%)で24時間放置した後、続いて乾燥窒素雰囲気中400℃で10分間焼成した。IR (赤外吸収) スペクトルは、波数(cm^{-1})1020及び450のSi-Oに基づく吸収、波数(cm^{-1})1270及び780のSi-Cに基づく吸収、波数(cm^{-1})2970のC-Hに基づく吸収が主に見られ、波数(cm^{-1})3350、及び1200のN-Hに基づく吸収、及びポリn-ブチルメタクリレートに基づく吸収は消失した。得られた膜の評価を行ったところ、比誘電率は2.0、密度は1.0 g/cm³、内部応力は 2.8×10^8 dyne/cm²、クラック限界膜厚は5 μm 以上であった。また、得られた膜を温度23℃、相対湿度50%の大気中に一週間放置した後、再度比誘電率を測定したところ全く変化がなかった。この膜のナノインデンテーション法による弾性率は2.5 GPaであった。さらに、エッチング残さ剥離液として広く用いられているACT-970 (Ashland Chemical社製)を用いてシリカ質膜のコンパティビリティ試験を行ったところ、エッチングレートは0.8 Å/分であり、当該試験による誘電率の上昇も1.6%以内であった。

ろ、エッチングレートは0.8 Å/分であり、当該試験による誘電率は2.0であった。

【0047】比較例1 (メチルシロキサンポリマー/BR1122=4:1)

テトラメトキシシラン45 g、メチルトリメトキシシラン140 g、およびジメチルジメトキシシラン18 gをイソプロピルアルコール615 gに溶かし、0.3規定のリン酸水溶液60 gを滴下して加水分解させて得られたメチルシロキサンポリマー溶液40 gに、メタクリレート(三菱レイヨン製BR1122)の20%イソプロピルアルコール溶液10 gを混合させ十分攪拌した。続いてその溶液を濾過精度0.2 μm のアドバンテック社製PTFEシリンジフィルターで濾過した。その濾液を直径20.3 cm (8インチ)、厚さ1 mmのシリコンウェハ上にスピンコーターを用いて塗布し(1200 rpm、20秒)、室温で乾燥させた(5分)。次いで、そのシリコンウェハを大気雰囲気中(25℃、相対湿度40%)で100℃、次に280℃のホットプレート上でそれぞれ3分間加熱した。この膜を乾燥窒素雰囲気中400℃で30分間焼成した。IR (赤外吸収) スペクトルは、波数(cm^{-1})1020及び460のSi-Oに基づく吸収、波数(cm^{-1})1280及び780のSi-Cに基づく吸収、波数(cm^{-1})2980のC-Hに基づく吸収が主に見られ、BR1122に基づく吸収は消失した。得られた膜の評価を行ったところ、比誘電率は2.3、密度は1.8 g/cm³、内部応力は 2.2×10^8 dyne/cm²、クラック限界膜厚は1.5 μm 以上であった。また、得られた膜を温度23℃、相対湿度50%の大気中に一週間放置した後、再度比誘電率を測定したところ全く変化がなかった。この膜のナノインデンテーション法による弾性率は1.8 GPaであった。さらに、エッチング残さ剥離液として広く用いられているACT-970 (Ashland Chemical社製)を用いてシリカ質膜のコンパティビリティ試験を行ったところ、エッチングレートは3.4 Å/分であり、当該試験により誘電率が2.5まで上昇した。

【0048】比較例2 (PPSZ-1, LPSZ-1 (0.3)/PMMA=4:1)、トリ(イソプロポキシ)アルミニウム

参考例3で合成したペルヒドロポリシラザン60 gをキシレン240 gに溶解し、ポリシラザン溶液を調製した。次にトリ(イソプロポキシ)アルミニウム3 gをキシレン147 gに混合してよく溶解させ、その中から6 gを取り出して、ポリシラザン溶液に混合した。次いで、分子量100,000のポリメタクリル酸メチル15 gをキシレン60 gによく溶解させたものを、上記ポリシラザン溶液に混合させ十分攪拌した。続いてその溶液を濾過精度0.2 μm のアドバンテック社製PTFEシリンジフィルターで濾過した。その濾液を直径10.2 cm (4インチ)、厚さ0.5 mmのシリコンウェハ

一上にスピンコーターを用いて塗布し(2300rpm、20秒)、室温で乾燥させた(5分)。次いで、そのシリコンウェハーを大気雰囲気中(25℃、相対湿度40%)で150℃、次に220℃のホットプレート上でそれぞれ3分間加熱した。この膜を乾燥窒素雰囲気中400℃で30分間焼成した。IR(赤外吸収)スペクトルは、波数(cm^{-1})1070及び450のSi-Oに基づく吸収、及び波数(cm^{-1})2250及び880のSi-Hに基づく吸収が主に見られ、波数(cm^{-1})3350、及び1200のN-Hに基づく吸収、及びポリメタクリル酸メチルに基づく吸収は消失した。得られた膜の評価を行ったところ、比誘電率は1.8、密度は1.0 g/cm^3 、内部応力は $2.7 \times 10^8 \text{ dyne}/\text{cm}^2$ 、クラック限界膜厚は5 μm 以上であった。また、得られた膜を温度23℃、相対湿度50%の大気中に一週間放置した後、再度比誘電率を測定したところ、0.1上昇して

1.9であった。この膜のナノインデンテーション法による弾性率は1.9 GPaであった。さらに、エッチング残さ剥離液として広く用いられているACT-970 (Ashland Chemical社製)、ST-210、ST-250 (ATMI社製)を用いてシリカ質膜のコンパティビリティ試験を行ったところ、いずれの薬品についても膜がすべて消失したためエッチングレートは測定不能であった。

【0049】

【発明の効果】本発明により得られる多孔質シリカ質膜は、非常に低い比誘電率を安定的に示すと共に、CMP法による配線材料の除去工程に耐えうる機械的強度と各種の耐薬品性を兼ね備えるため、ダマシン法をはじめとする最新の高集積化プロセスに適合する半導体装置用層間絶縁膜として特に有用である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷
C09D 183/16

識別記号

FI
C09D 183/16

ターミナル(参考)

Fターム(参考) 4J002 BG04X BG05X CP21W FD200
4J038 AA011 CG141 CG142 CH031
CH032 DL171 DL172 HA441
MA09 MA14 NA04 NA11 NA21
PA19 PB09
5F058 BA08 BA20 BC05 BD07 BF46
BH01 BJ02